

АДСОРБЦИЯ ИЗОМЕРОВ КСИЛОЛА НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОНОСЛОЯМИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2002 Л.А. Онучак, С.В. Лапшин¹

Методом газо-адсорбционной хроматографии изучена адсорбция изомеров ксилола на графитированной термической саже, модифицированной монослоями нематического и холестерического жидких кристаллов. Исследована селективность полученных адсорбентов к разделению изомеров ксилола в широком интервале температур. Обсуждается строение нанесенных монослоев жидких кристаллов и механизм взаимодействия молекул ксилолов с поверхностью полученных адсорбентов. Показано, что адсорбционное модифицирование поверхности графитированной термической сажи повышает селективность адсорбента к разделению изомеров ксилола.

Графитированная термическая сажа (ГТС) — это неполярный адсорбент с высокой геометрической и химической однородностью поверхности, образованной преимущественно базисными гранями графита. Адсорбция на таком неспецифическом адсорбенте осуществляется за счет дисперсионных сил притяжения, сильно убывающих с расстоянием. Поэтому при адсорбции из газовой фазы межмолекулярные взаимодействия "адсорбат—ГТС" сильно зависят от геометрического строения молекул адсорбатов [1]. Это позволяет в условиях газовой хроматографии (ГХ) использовать ГТС для разделения молекул структурных изомеров. Важной задачей для практической ГХ является разделение замещенных бензола и полиядерных ароматических углеводородов. В распределительной газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) эта задача успешно решается при использовании жидких кристаллов в качестве неподвижных фаз, в том числе при применении сравнительно коротких насадочных колонок. Модифицирование адсорбентов путем нанесения монослоев высококипящих органических веществ широко используется в адсорбционной технике и в ГХ. В случае ГТС адсорбционное модифицирование проводят не только для изменения химии поверхности адсорбента, но и для повышения механической прочности гранул адсорбента. Особый интерес представляет нанесение на поверхность ГТС монослоя (или монослоев) мезогенных соединений, образующих в объемной фазе жидкокристаллические структуры различных типов. В работе [2] показано, что нанесение монослоя высокотемпературного нематического жидкого кристалла (ЖК) на ГТС приводит к повышению,

¹ Онучак Людмила Артемовна (onuchak@ssu.samara.ru), Лапшин Сергей Викторович, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

по сравнению с чистой ГТС, структурной селективности полученного адсорбента по отношению к смеси частично гидрированных изомеров ПАУ.

Целью настоящей работы являлось изучение адсорбции изомерных ксилолов из газовой фазы на ГТС, модифицированной монослоями нематического и холестерического ЖК, а также селективности полученных адсорбентов к разделению изомеров ксилола в широком интервале температур.

Экспериментальная часть

Для адсорбционного модифицирования ГТС были использованы нематический 4-октилоксифенил-4'-пентилоксибензоат (ОФПБ, температура плавления 51 °С, температура перехода из нематической фазы в изотропную 81,5 °С) и холестерилвый эфир *n*-амилоксибензойной кислоты (ХПБ, температура плавления 148,5 °С, температура перехода из холестерической фазы в изотропную 235,5 °С). Структурные формулы данных ЖК представлены на рис. 1.

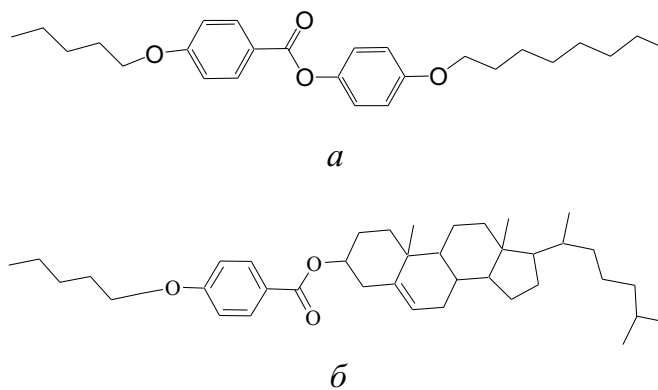


Рис. 1. Структурные формулы 4-октилоксифенил-4'-пентилоксибензоата (а) и холестерилового эфира *n*-амилоксибензойной кислоты (б)

В качестве исходного адсорбента была использована ГТС марки *ECI MT № 990* с удельной поверхностью $S_{уд} = 8,78 \text{ м}^2/\text{г}$ и диаметром зерен 0,4 мм.* Мезогены наносились на поверхность адсорбента из их растворов в хлороформе. Навески ЖК были взяты с 20%-м избытком от расчетных значений, полученных с использованием данных об удельной поверхности и эффективной площади, занимаемой молекулами ЖК на плоской поверхности. При расчете площадей были использованы данные о пространственном строении молекул мезогенов, полученные с использованием программы NupurChem (метод ММ+). Молекула модификатора рассматривалась в проекции, обеспечивающей максимальное покрытие поверхности твердой подложки. Полученные таким образом значения площадей составили для ОФПБ — 100 Å^2 , а для ХПБ — 163 Å^2 .

Эксперимент проводили на хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме в интервалах температур 120–182 °С (ГТС + + монослой ХПБ) и 60–112 °С (ГТС + монослой ОФПБ). В работе использовались стеклянные колонки с внутренним диаметром 2 мм. Газ-носитель — азот.

Объемную скорость газа-носителя F_{P,T_a} на входе в колонку при давлении P_i и температуре окружающей среды T_a определяли с помощью специального устрой-

* Авторы благодарят С.Н. Яшкина за предоставленный адсорбент.

ства (расходомера), установленного на входе в колонку [3]. Объемную скорость газа-носителя, приведенную к температуре колонки T_c и усредненную по длине колонки, рассчитывали по уравнению:

$$F_{\bar{P}, T_c} = F_{P_i, T_a(T_a \neq T_c)} \cdot j^2 \cdot \frac{P_i}{P_a} \cdot \frac{T_c}{T_a}, \quad (1)$$

где P_a — атмосферное давление; j — фактор коррекции на сжимаемость газа-носителя (фактор Джеймса—Мартина).

Константы Генри $K_{1,c}$ адсорбции ($\text{см}^3/\text{м}^2$) были рассчитаны по уравнению:

$$K_{1,c} = V_S^T = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_{\bar{P}, T_c}}{W_a \cdot S_{\text{уд}}}, \quad (2)$$

где t_R — время удерживания исследуемого вещества; t_M — время удерживания несорбирующегося вещества; W_a — масса адсорбента в колонке, $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность адсорбента. Время удерживания несорбирующегося вещества t_M определялось по времени удерживания n -пропана, практически несорбирующегося в условиях эксперимента.

При проведении расчетов по уравнению (2) допускали, что при нанесении монослоя модификатора удельная поверхность адсорбента не меняется.

Факторы разделения изомерных ксилолов рассчитывались по уравнениям:

$$\alpha_{n/m} = K_{1,C(n-\kappa c)} / K_{1,C(m-\kappa c)}, \quad (3)$$

$$\alpha_{o/m} = K_{1,C(o-\kappa c)} / K_{1,C(n-\kappa c)}. \quad (4)$$

Обсуждение результатов

Зависимости экспериментальных значений констант Генри адсорбции $K_{1,c}$ изомеров ксилола от температуры на колонке с ГТС марки *ECI MT № 990* представлены на рис. 2.

Из рисунка видно, что константы Генри адсорбции *мета*-ксилола, молекулы которого могут касаться ГТС только одной группой СН бензольного кольца, меньше, чем константы Генри адсорбции *орто*- и *пара*-ксилолов, молекулы которых касаются плоской поверхности ГТС двумя СН- группами. *Орто*- и *пара*- изомеры ксилола не разделяются на колонке с чистой ГТС; это было ранее обнаружено и в работе [4]. Следует отметить, что значения констант Генри адсорбции изомеров ксилола на ГТС *ECI MT № 990* значительно меньше приведенных в литературе для ГТС марки "*Sterling*", что, по-видимому, вызвано различием в технологии термообработки адсорбентов.

В распределительной ГЖХ с жидкокристаллическими неподвижными фазами изомеры ксилола выходят из колонки в последовательности: *мета*- → → *пара*- → *орто*-, то есть сильнее всего удерживается *орто*-ксилол, причем наиболее трудно разделяемой парой является смесь *мета*- и *пара*-ксилолов, так как эти изомеры обладают практически одинаковыми значениями давления насыщенного пара при температурах проведения газохроматографического анализа. Большее удерживание *n*-ксилола обусловлено лучшей корреляцией более анизометричных молекул *пара*-изомера, по сравнению с молекулами *мета*-изомера, с упорядоченной ЖК структурой сорбента. Это подтверждают и молекулярно-статистические расчеты объемных свойств систем "ксилолы — ЖК" [5].

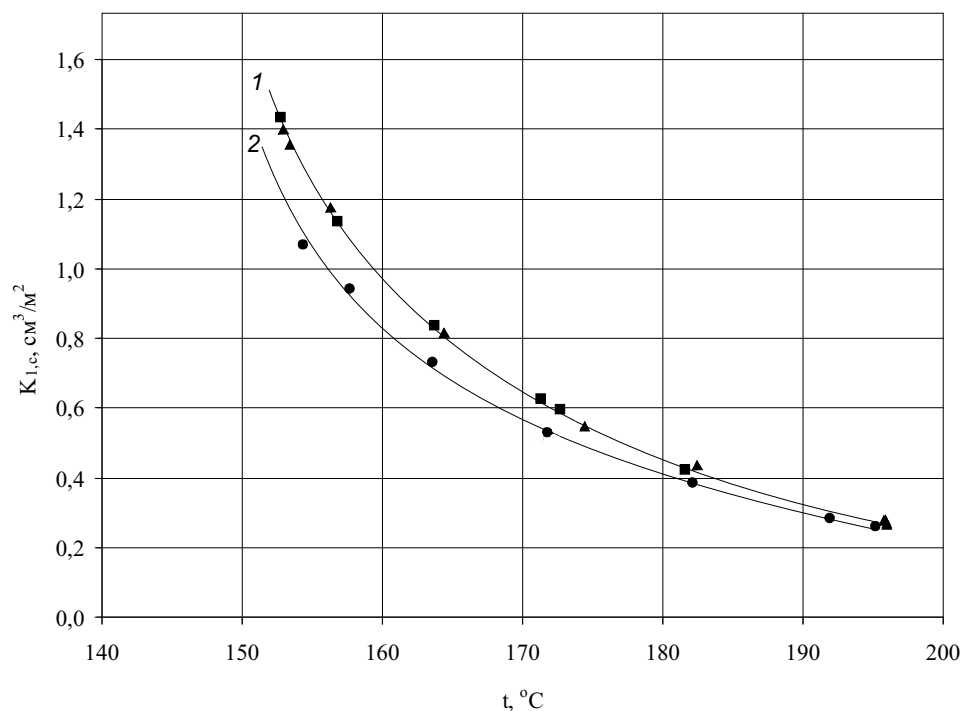


Рис. 2. Зависимости константы Генри адсорбции изомеров ксилола на ГТС от температуры: 1 — *n*- и *o*-ксилолы, 2 — *m*-ксилол

Зависимости констант Генри адсорбции ксилолов от температуры, полученные на колонках с модифицированной ГТС, представлены на рис. 3 (ГТС + монослой ОФПБ) и 4 (ГТС + монослой ХПБ). Сопоставление экспериментальных данных (рис. 2–4) показывает, что нанесение модификаторов на поверхность адсорбента приводит к снижению адсорбционного потенциала исходной ГТС за счет увеличения расстояния между взаимодействующими молекулярными центрами адсорбента и адсорбата на толщину монослоя, и, как следствие, к уменьшению адсорбции ксилолов на полученных адсорбентах по сравнению с чистой ГТС.

Для модифицированных адсорбентов наблюдается монотонное уменьшение констант Генри адсорбции при увеличении температуры, причем при температуре фазового перехода нанесенного ЖК на кривых отсутствует скачок удерживания, характерный для ЖК сорбентов с объемной фазой мезогена. Это свидетельствует об отсутствии на поверхности адсорбента-носителя фазовых пленок мезогена.

Рассмотрим закономерности удерживания изомерных ксилолов на модифицированных адсорбентах, обусловленные величинами констант Генри адсорбции.

Порядок выхода изомеров ксилола на колонке с ГТС, модифицированной ОФПБ, при $t \leq 80$ °C отличается от порядка выхода этих соединений на колонке с чистой ГТС и объемной фазой ОФПБ и находится в зависимости от значений дипольных моментов молекул: первым из колонки выходит *n*-ксилол ($\mu=0$ D), затем *m*-ксилол ($\mu=0,4$ D) и, наконец, *o*-ксилол ($\mu=0,55$ D). Можно предположить, что при низких температурах плоские молекулы ОФПБ жестко закреплены на поверхности ГТС и образуют плотный мономолекулярный слой; в этом случае порядок выхода изомеров обусловлен наличием или отсутствием специфических

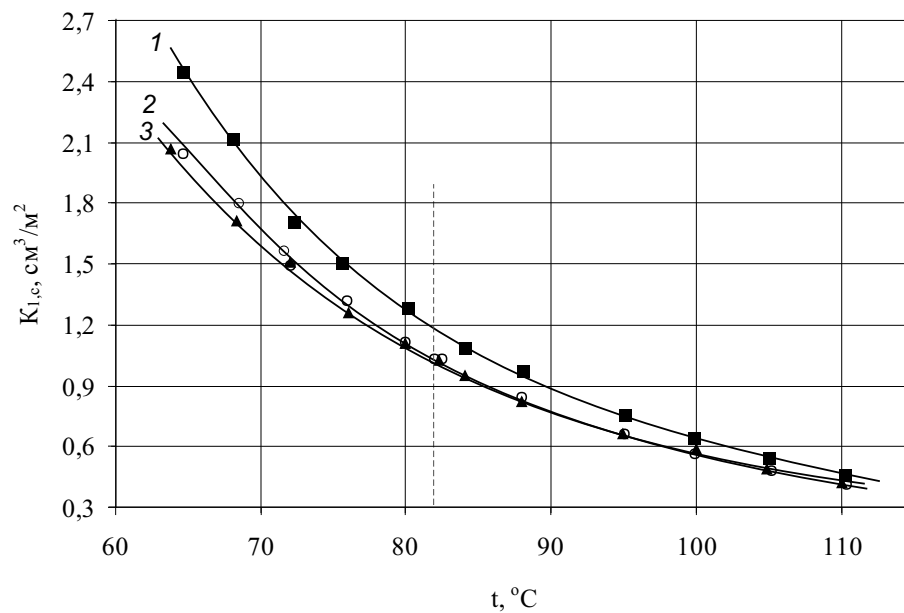


Рис. 3. Зависимости констант Генри адсорбции от температуры изомеров ксилола на ГТС, модифицированной монослоем ОФПБ: 1 — *o*-ксилол, 2 — *m*-ксилол, 3 — *n*-ксилол

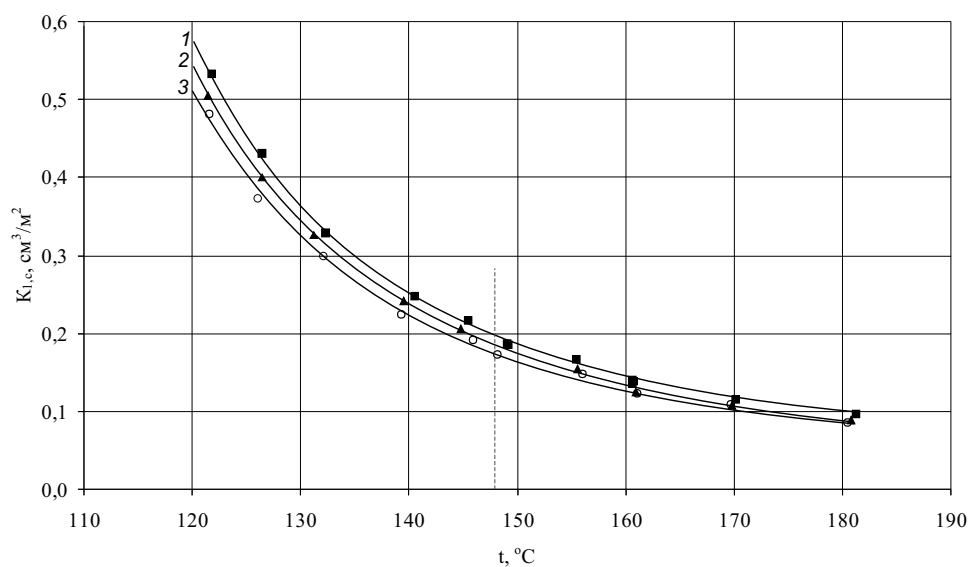


Рис. 4. Зависимости констант Генри адсорбции от температуры изомеров ксилола на ГТС, модифицированной монослоем ХПБ: 1 — *o*-ксилол, 2 — *n*-ксилол, 3 — *m*-ксилол

взаимодействий молекул ксилолов с атомами кислорода мостиковой группы молекул ОФПБ, направленными в сторону газовой фазы.

Повышение температуры приводит к росту подвижности молекул ОФПБ, что, возможно, способствует их переориентации и образованию ассоциатов молекул с элементами ориентационной упорядоченности нематического типа в двумерном адсорбционном слое. Это, в свою очередь, приводит к изменению порядка выхода *мета*- и *пара*- изомеров при $t > 90^\circ\text{C}$, сходному с порядком их выхода из колонки с чистой ГТС и с чистым ОФПБ в условиях ГЖХ [6].

Порядок выхода *мета*- и *пара*- изомеров ксилола из колонки с ГТС, модифицированной ХПБ, аналогичен порядку их выхода на колонке с чистой ГТС и на колонке с объемной фазой ЖК, однако различие в удерживании этих двух веществ заметно меньше. В отличие от колонки с чистой ГТС наблюдается повышенное удерживание *орто*-ксилола. Возможно, что эти эффекты можно объяснить тем, что при модифицировании ГТС молекулами ХПБ образуется монослой с "плохим" прилеганием к плоской поверхности ГТС (плохим экранированием поверхности), что обусловлено наличием в составе молекулы объемного холестерилового фрагмента, контактирующего с поверхностью подложки небольшим числом атомов. В этих условиях двумерная ассоциация молекул ХПБ может приводить к образованию упорядоченной структуры нематического типа, так как холестерическая мезофаза в пределах одного слоя мало отличается от нематической [7]. Очевидно, что с ростом температуры степень ассоциации падает, что влияет на величины факторов разделения изомерных ксилолов.

Температурные зависимости факторов разделения изомерных ксилолов при использовании исследованных адсорбентов представлены на рис. 5 и 6. Анализ

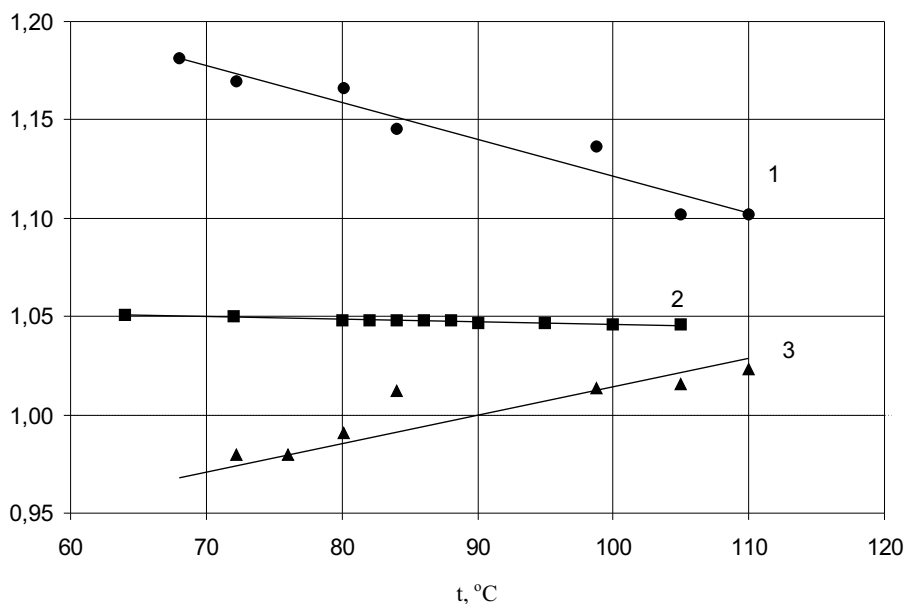


Рис. 5. Температурные зависимости факторов разделения изомеров ксилола: 1 — $\alpha_{o/n}$ (ГТС + монослой ОФПБ), 2 — $\alpha_{n/m}$ (ГТС), 3 — $\alpha_{n/m}$ (ГТС + монослой ОФПБ)

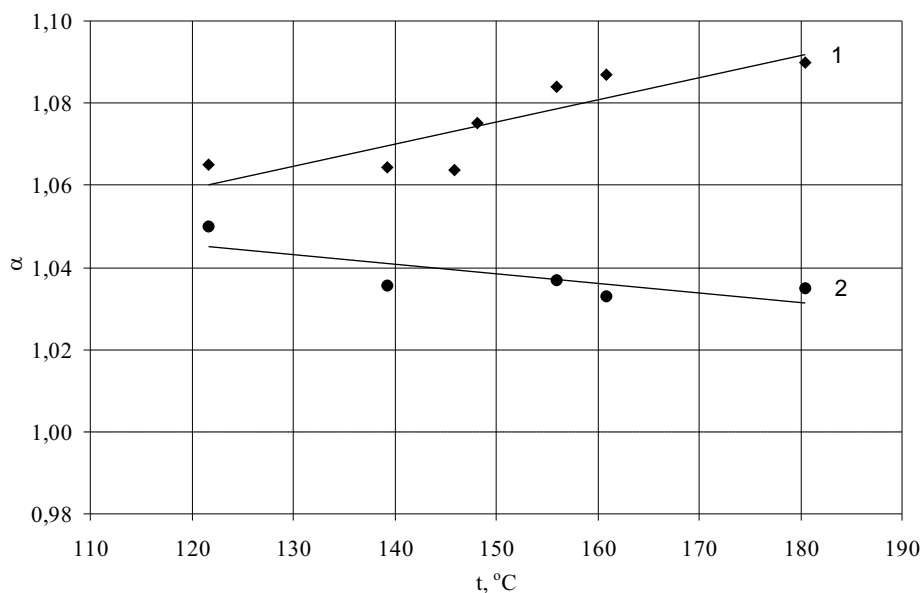


Рис. 6. Температурные зависимости факторов разделения изомеров ксилола: 1 — $\alpha_{o/n}$ (ГТС + монослой ХПБ), 2 — $\alpha_{n/m}$ (ГТС + монослой ХПБ)

представленных рисунков показывает, что исследованные модифицированные адсорбенты позволяют проводить разделение *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров на насадочных колонках, что характерно для сорбентов на основе объемных мезофаз в газожидкостной хроматографии. Варьируя температуру колонки, можно повысить селективность разделения отдельных пар изомеров или получить разделение всех трех изомеров на высокоэффективных колонках.

Работа выполнена по гранту РФФИ (проект № 01-03-32587).

Литература

- [1] Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
- [2] Назарова В.И., Щербакова К.Д., Щербакова О.А. Хроматографические свойства графитированной термической сажи, модифицированной монослоем жидкокристаллического *бис*(гексилоксибензилиден)фенилендиамина // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 2041–2046.
- [3] Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С., Халитов Д.М. Газовый хроматограф: А.с. СССР № 1718111 от 14.02.1990 // Бюл. изобр. 1992. № 9.
- [4] Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
- [5] Соколова Е.П., Власов А.Ю., Козак П.П. Роль стерических факторов в механизме разделения структурных изомеров нематическими сорбентами // Изв. АН. Сер. хим., 1996. № 3. С. 561–567.
- [6] Онучак Л.А., Муханова И.М., Соколова Е.П., Гарькин В.П. Изучение термодинамики бинарных растворов нематический 4-октилоксибензил-4'-пентил-

оксибензоат — немезоморфный компонент методом газо-жидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1654–1659.

[7] Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 362 с.

ADSORPTION OF XYLENE ISOMERS ON GRAPHITIZED THERMAL CARBON BLACK MODIFIED BY MONOLAYERS OF LIQUID CRYSTALS

© 2002 L.A. Onuchak, S.V. Lapshin²

Adsorption of xylene isomers on graphitized thermal carbon black modified by monolayers of nematic and cholesteric liquid crystals by means gas-adsorption chromatographic method is investigated. Selectivity of received adsorbents to separation the xylene isomers in a wide temperature interval is analyzed. The structure of the liquid crystal monolayers and the mechanism of interaction of xylene molecules with received adsorbents surface are discussed. It is shown that modifying of a graphitized thermal carbon black surface increases selectivity of received adsorbent to xylene isomers separation.

Поступила в редакцию 5/XII/2002;
в окончательном варианте — 17/XII/2002.

² Onuchak Ludmila Artyomovna (onuchak@ssu.samara.ru), Lapshin Sergey Viktorovitch, Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.